

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

平3-4542

⑬ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)1月23日

C 07 C 271/28
269/02
311/09
// C 08 F 20/36
20/38
C 09 K 3/18

MMQ
MMU
1 0 3

6761-4H
6761-4H
8217-4H
8620-4J
8620-4J
8318-4H

発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 フッ素化アクリルモノマーとその製造方法

⑯ 特 願 昭61-288618

⑰ 公 明 昭62-132850

⑱ 出 願 昭61(1986)12月3日

⑲ 昭62(1987)6月16日

優先権主張 ⑳ 1985年12月3日㉑ フランス(F R)㉒ 8517882

㉓ 発 明 者 マリー—ジョゼ リナ フランス国 69160 タサン ラ ドウミ リュンヌ リ
ユ ボワイエ 6 レジダンス “レ ジョンキエール”

㉔ 発 明 者 アンドレ デサン フランス国 60600 クレルモン ブランクール リュ
デ ラック 17ペー

㉕ 出 願 人 ソシエテ アトケム フランス国 92800 ビュトー ラ デフアンス 10 ク
ール ミシュレ 4-8

㉖ 代 理 人 弁理士 越 場 隆

審 査 官 石 田 吉 信

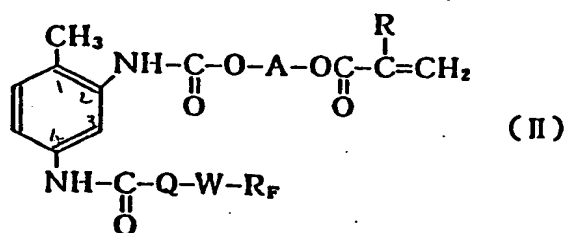
㉗ 参考文 献 特開 昭57-16067 (J P, A) 特開 昭59-54599 (J P, A)

1 4/12/85

2

㉘ 特許請求の範囲

1 下記一般式 (II) で表されることを特徴とするフッ素化アクリルモノマー:



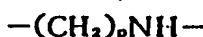
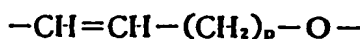
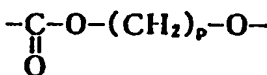
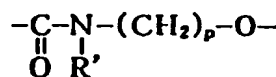
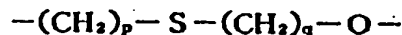
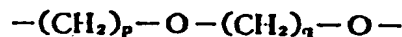
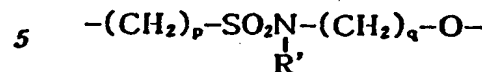
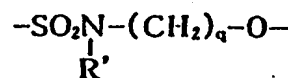
ここで、

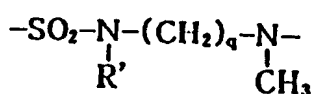
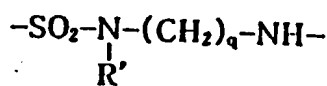
R_Fは2から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖を有するペルフルオールアルキル基を表わし、

Rは水素原子またはメチル基を表わし、

Aは2から9の炭素原子を有する2価結合を表わし、一つ以上の酸素原子を含んでいてもよく、

W-Qは下記の群の中から選択される一つの2価結合を表わす:





ここで、

R'は水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基、

pとqは1～20の整数で、互いに同じでも異な

2 上記ペルフルオルアルキル基R_Fが4から16の炭素原子を含み、

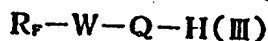
Rがメチル基であり、

Aが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、

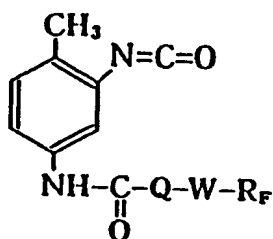
$-\text{Q}-\text{W}$ が $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
または $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、(ここで、R'は水素原子またはメチル基である)

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の 20 モノマー。

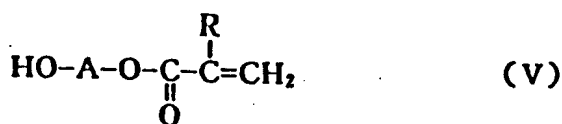
3 第1段階で、トルエン-2, 4-ジイソシアネートを実質的に等モル量の下記式(Ⅲ)：



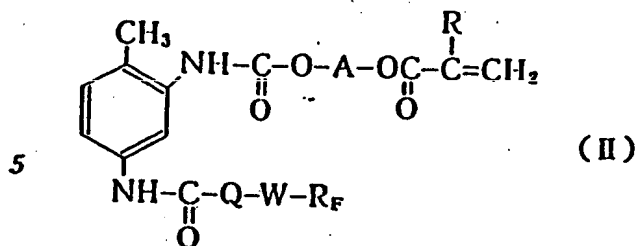
のポリフッ素化物と反応させて下記式(Ⅳ)：



のフッ素化ウレタン-イソシアネートとし、次いでこれを実質的に等モル量の下記式(Ⅴ)：



のアクリルエステルと反応させることを特徴とする下記一般式(Ⅱ)：



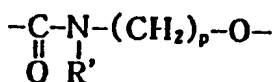
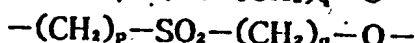
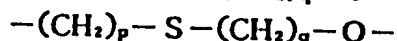
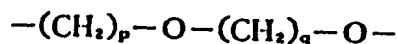
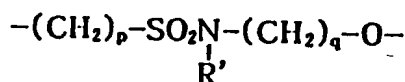
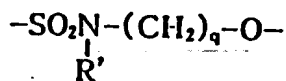
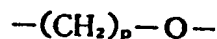
ここで、

R_Fは2から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖を有するペルフルオルアルキル基を表わし、

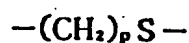
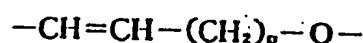
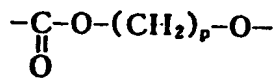
Rは水素原子またはメチル基を表わし、

Aは2から9の炭素原子を有する2価結合を表わし、一つ以上の酸素原子を含んでいてもよく、

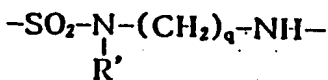
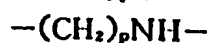
W-Qは下記の群の中から選択される一つの2 15 価結合を表わす：



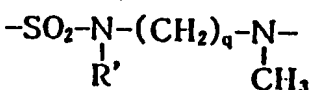
30



35



40



ここで、

R'は水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基、

p と q は 1~20 の整数で、互いに同じでも異なっているもよい。

で表わされることを特徴とするフッ素化アクリルモノマーの製造方法。

4 上記反応が不活性雰囲気内で30から90℃の温度範囲で且つ不活性有機溶媒中で行われることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5 上記ポリフッ素化合物が以下の式で表される化合物の中から選択される一つであることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項に記載の方法：



(ここで、 R_f は 4 から 16 の炭素原子を含み、 R' は水素原子またはメチル基である)。

6 上記エステル (V) が 2-ヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第3~5項いずれか一項に記載の方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は繊維、カーペット、壁カバー、木、建材、金属およびプラスチックのような基材を防水および撥油処理するためのフッ素化合物に関するものであり、特に、その対象は最終仕上げおよび保存において可撓性、優れた外観および感触を有しなければならない皮の保護に用いることができるフッ素化合物に関するものである。

従来の技術

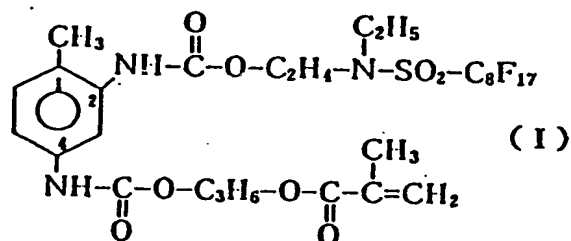
これらの用途にフッ素化アクリル樹脂を用いることは周知であるが、多くの欠点、すなわち、少しベタ付きがあり、耐クリーニング性、耐摩耗性が低く、支持体の外観が少し変化するという欠点がある。

ペルフルオル基とウレタン結合を含む組成物は既に公知であり、米国特許第3468924号、第3503915号、第3528849号、第3896035号、第3896251号、第4024178号、フランス特許第2062244号、ドイツ特許第1620965号、カナダ特許第1071225号、欧州特許第103752号、スイス特許第520813号、スイス特許第512624号等を参照されたい。

しかし、これら製品はその中間体の合成が難しいか、製膜性がないためアクリル系コポリマーと

組合せなければならないため必ずしも満足なものではなく、ドライクリーニングに対する耐久性が無く且つ/または汚染防止特性が悪い、逆に、溶剤への溶解度が低い場合水性エマルジョンとして用いなければならない。

電気記録による透明部の作成中における印刷粉末の転写を防止するためにウレタン基を含むフッ素化ポリマーを使用することが欧州特許第0100227号で提案されている。特に、この特許には下記式：



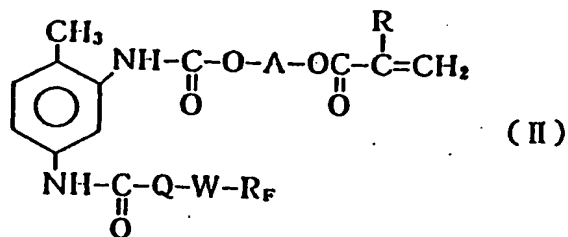
のフッ素化ジウレタンから誘導されるポリマーが記載されている。

20 しかし、このフッ素化ジウレタン (I) から得られたポリマーは、不溶性ゲルの形成、あるいは疎水性および疎油性に関する性能が不十分であるという欠点を有している。

25 欧州特許第0100227号の式 (I) の化合物のようにポリフッ素化チェーンが2位に結合しているのではなく4位に結合したフッ素化ウレタンを用いることによつて上記の欠点を無くすることができるということが偶然に発見された。ポリフッ素化チェーンを4位に有するこれらジウレタンから誘導されるポリマーは通常の溶媒に良く溶け、優れた疎水性と疎油性を示し、特に皮の処理には全体的に適している。

発明の構成

本発明の第1の対象は下記の一般式：



(ここで、

R_f は 2 から 20 の炭素原子 (好ましくは 4 から 16) を含む直鎖または分岐鎖を有するペルフルオ

ルアルキル基を表わし、

Rは水素原子または、好ましくはメチル基を表わし、

Aは2から9の炭素原子を有し且一つ以上の酸素原子を含むことができる2価結合を表わし、Qは酸素または硫黄原子または-NR'-基で、R'は水素原子または1から4の炭素原子を含むアルキル基を表わし、

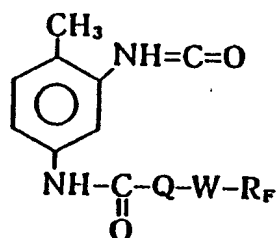
Wは炭素を介してQに結合し、一つ以上の酸素、硫黄および/またはチツ素原子を含むことができる2価結合を表わす。

のフツ素化アクリルモノマーとしてのジウレタンである。

本発明による式(II)のフツ素化アクリルモノマーは第1段階において、トルエン2, 4-ジイソシアネートを実質的に等モル量の式:

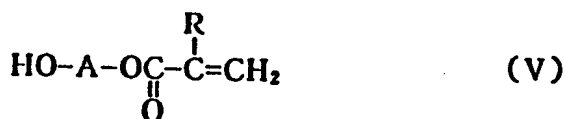


のポリフツ素化合物と反応させて、式:



(IV)

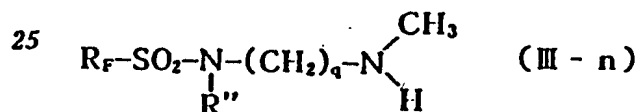
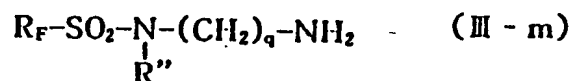
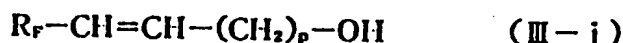
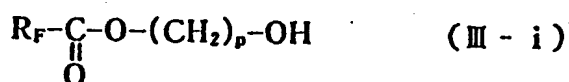
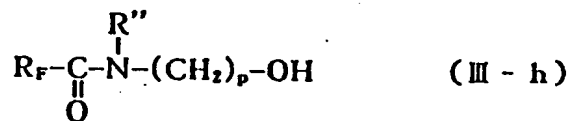
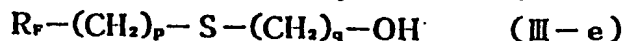
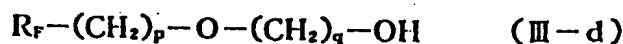
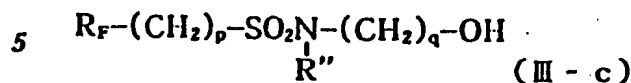
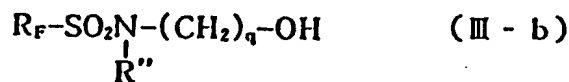
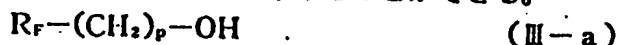
のフツ素化ウレタン-イソシアネートの形とし、次いでこれを実質的に等モル量の下記式:



のアクリルエステルと反応させることによって作ることができる。

上記のフツ素化合物(III)はヒドロキシ末端、チオール末端あるいはアルキレンブリッジを介して直接にまたはスルホンアミド、カルボキシアミド、エーテル、チオエーテル、スルホニルまたはカルボキシルエステル基を介してペルフルオル基に結合された第1または第2アミノ基の形の移動性水素原子を含む化合物である。

このポリフツ素化合物の例としては特に以下の式に基づくものを挙げるができる。



ここで、R_FとR''は上記と同じ意味を有し、記号pとqは同一でも異つていてもよく、いずれも

30 1から20、好ましくは2または4に等しい整数を表わす。経済的理由および実用上の理由から、種々のR_F基を有する化合物の混合物を用いるのが特に有利である。

これら化合物(III)の中で、式(III-a)、(III-c)および(III-k)は、pとqが2に等しいのが好ましい。

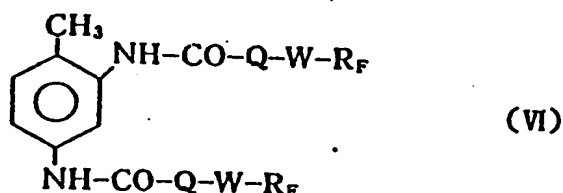
式(V)のエステルの例としては特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ブタンジオール、3-フェノキシ-1, 2-プロパンジオールおよびトリエチレングリコールのようなジオールまたはポリアルキレングリコールのモノアクリレートおよびモノメタクリレートを挙げるができる。好ましくはメチレングリコールモノメタクリレートが用い

られる。

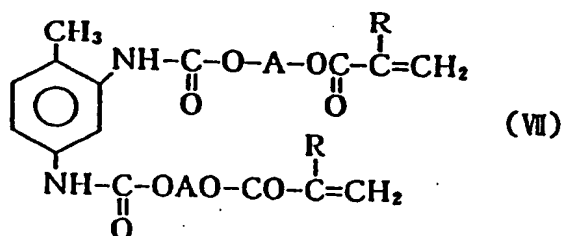
本発明によるフッ素化アクリルモノマー (II) の合成は有機溶媒、例えばメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなエステル、トルエンのような芳香族溶媒、ヘキサン、ヘプタンあるいはシクロヘキサンのようなアルカン類、ジイソプロピルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル、1, 1, 1-トリクロロエタンやトリクロロトリフルオロエタンのようなハロゲン化溶媒、さらにはジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドン中で行うことができる。

ポリフッ素化合物 $R_F-W-Q-H$ およびエステル (V) の $N=C=O$ 基への付加反応は30~90°Cで不活性雰囲気、例えば無水チツ素下で行われる。ポリフッ素化合物の付加反応は遅いので、触媒、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミンおよびN-メチルモルホリンのような第三アミン、ジブチル錫ジラウレートおよび錫オクトエートのような錫塩、あるいは鉛ナフテネートのような鉛塩の存在下で行うのが好ましい。これら触媒は上記両反応物の全重量に対して0.05から1%の割合で用いられ、反応物のいずれか一方または両方と一緒に導入される。

対称2付加生成物、すなわち式：



および

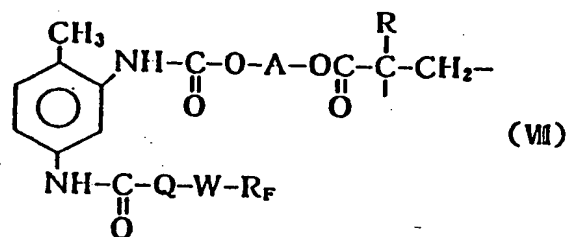


が付随的に生成するのを制限するために、ポリフッ素化合物 (III) はゆつくりと、反応がほぼ瞬間的に行われ且つトルエンジイソシアネートに対して化合物 (III) が常に不足するような稀釈および温度の条件下で添加するのが好ましい。この対

称2付加生成物の生成を完全に防止することは不可能であるが、重合に用いられるアクリルモノマー (II) の溶液中にこれらの生成物が存在しても妨害にはならない。しかも、これら生成物はモノマー (II) よりも溶媒に溶けにくいので、希望であれば、分別結晶や濾過によつてこれらを除くことができる。

極めて高価である精製2, 4-トルエンジイソシアネートの代りに、2, 6-異性体を約35重量%まで (好ましくは約20重量%まで) 含む工業用トルエンジイソシアネートを用いるのが経済的に有利である。すなわち、比率が相対的に低い限り、この2, 6-異性体への付加物が存在しても、前記用途に不利になることはない。

本発明の対象はさらに、式：



の単位を含むポリマーである。なお、各記号は前記と同じ要素を示す。これらポリマーは式 (II) のモノマーから単一 (ホモ) 重合するか、全モノマー重量に対して90重量% (好ましくは約50%) までの範囲の割合のフッ素化された、またはされていない他のモノマーと共重合することによつて得ることができる。

本発明で用いることができるコモノマーの例としては以下のものを挙げるることができる：

エチレン、プロピレン、イソブタン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロおよびジクロロブタジエン、フルオロおよびジフルオロブタジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、ジイソブチレンのようなハロゲン化された、またはされない低オレフィン系炭化水素；

塩化ビニルまたは塩化ビニリデン、フッ化ビニルまたはフッ化ビニリデン、アリルプロマイド、メタリルクロライドのようなビニル、アリルまたはビニリデンのハロゲン化物；

ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -シアンメチルスチレン、ジビニルベンゼン、N-ビ

ニルカルバゾールのようなスチレンとその誘導体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「パーサテイツク酸」の名で知られた酸のビニルエステル、ビニルイソブチレート、ビニルセネシオエート、ビニルスシネート、ビニルイソデカノエート、ビニルステアレート、ジビニルカーボネートのようなビニルエステル；

アリルアセテート、アリルヘプタノエートのようなアリルエステル；

セチルビニルエーテル、ドジシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、テトラアリルオキシエタンのようなハロゲン化されたまたはされないアルキルビニルまたアルキルアリルエーテル；

ビニルメチルケトンのようなビニルアルキルケトン；

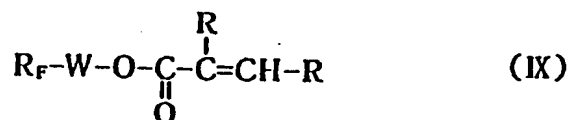
アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、セネシオ酸のような不飽和酸と、それらの酸無水物およびそれらのエステル、例えば、ビニルエステル、アリルエステル、メチルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、エチル-2-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、ラウリルエステル、ステアリルエステル、およびセルソルブアクリレートおよびメタクリレート、ジメチルマレート、エチルクロトネート、酸メチルマレート、酸ブチルイタコネート、エチレングリコールまたはトリエチレングリコールジメタクリレートのようなグリコールまたはポリアルキレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、ジクロロホスファートエチルメタクリレートのようなジクロロホスファートアルキルアクリレートおよびメタクリレート、さらに酸ビス（メタクリロイルオキシエチル）ホスフェート、およびメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、メチレングルタロニトリル、ビニリデンシアナイド、イソプロピルシアノアクリレートのようなアルキルシアノアクリレート、トリサク

リロイルヘキサイドロー-ス-トリアジン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-ビニル-2-ピロリドン；

5 アリルアルコール、アリルグリコレート、イソブテンジオール、アリルオキシエタノール、o-アリルフエニル、ジビニルカルビノール、グリセロールアリルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレアミドおよびマレイミド、N-10 (シアノエチル) アクリルアミド、N-イソプロピル-アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)-アクリルアミドおよびメタクリルアミド、N-(アルコキシメチル)-アクリルアミドおよびメタクリルアミド、15 グリオキサールビスアクリルアミド、ナトリウムアクリレートまたはメタクリレート、2-スルホエチルアクリレート、ビニルスルホン酸およびスチレン-p-スルホン酸およびそのアルカリ金属塩、3-アミノクロトノニトリル、モノアリルアミン、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクロレイン、N, N-ジメチルアミノエチルまたはN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート；

25 一般式：



30 (ここで R_F 、 W 、 R は前記と同じ意味を表わす)の不飽和フッ素エステル。

これらのコモノマーは公知の方法、例えば、例えば硫酸またはp-トルエンスルホン酸の触媒の存在下で、例えばアクリル酸、メタクリル酸または35 クロトン酸のような、式：



40 のアルケンモノカルボン酸によつて式：



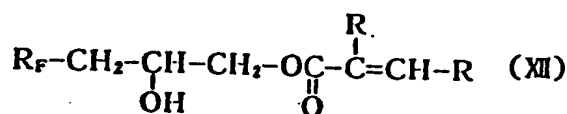
の対応ポリフッ素化アルコールのエステル化によつて作ることができる。式(XI)の酸の代りに、そのエステル、酸無水物またはハロゲン化物を用

いることもできる。式 (X) のポリフッ素化アルコールの例としては特に前記の式 (III-a) から式 (III-j) のものを挙げることができる。

本発明で使用できるモノマーの例としては、さらに以下のものを挙げることができる：

前記式 (VII) の化合物；

式：

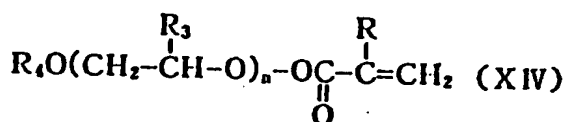


の不飽和エステル（これは式 (XI) のアルケンモノカルボン酸と式：



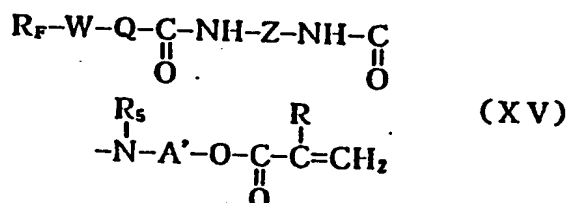
のフッ素化エポキシとの縮合で得られる)；

式：



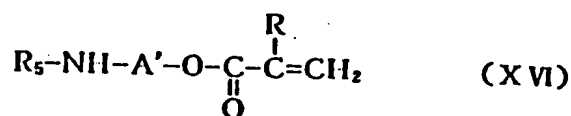
のポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのエーテルのアクリレートおよびメタクリレート（ここで R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 はアルキル基を示し、 n は 2～10 の整数である)；さらに

式：



の化合物（ここで、Q、R、 R_F および W は前記と同じ意味を表わし、 A' は 2 または 3 の炭素原子を有するアルキレン基を示し、 R_5 はアルキル、シクロアルキルまたはピペラジニル基を示し、Z は脂肪族、脂環式または芳香族 2 価結合を示す）。

これらの化合物は 1985 年 10 月 16 日出願のフランス特許第 85/15347 号の主題であり、これらは実質的に等モル量の式 (III) のポリフッ素化化合物と式：



5 の第 2 アミノ基を含むアクリルエステルを脂肪族、脂環式または芳香族ジイソシアネートと、前述のモノマー (II) 製造の際と同様の条件下で反応させることによって得られる。

上記の各モノマーのうち、特に好ましいもの 10 としてはヒドロキシル基、アミノ基またはスルホン酸官能基を含む、または含まない単純な、アルキルアクリレートおよびメタクリレート、フッ素化合物 (IX) および (XV)、ポリエチレングリコールエーテルのメタクリレート、ビニルエーテル、塩化またはフッ化ビニルまたはビニリデン、ビニルピロリドン、アクリルアミドとその誘導体およびアクリル酸およびメタクリル酸を挙げることができる。

本発明のフッ素化ポリマーはそれ自体公知の方法で有機溶媒または水性エマルジョン中で室温から反応媒体の沸点までの範囲の温度下で重合することによって得ることができる。好ましくは 70～100℃ の温度下で行う。モノマーの全濃度は 5～60 重量% にすることができる。

20 溶媒中での重合はケトン系溶媒（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、アルコール（例、イソプロパノール）、エステル（例、エチルアセテート、ブチルアセテート）、エーテル（例、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールエチルまたはメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン）、脂肪族または芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、（例、ペルクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロトリフルオロエタン）、ジメチルホルマミドまたは N-メチル-2-ピロリドン中で行うことができる。

重合は重合開始剤の存在下で行われる。この開始剤は当該モノマーの全重量に対して 0.1 から 1.5 % の割合で用いられる。開始剤として用いられる 40 過酸化物の例はベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、スクシニルペルオキシドおよび t-ブチルペルピバレート、または 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノン酸) およびアゾジカルボ

ナミドのようなアゾ化合物である。さらに、UV照射およびベンゾフェノン、2-メチルアントラキノンまたは2-クロロチオキサントンのような光開始剤の存在下で行うこともできる。ポリマーチェーンの長さは必要に応じて連鎖移動剤、例えばアルキルメルカプタン、四塩化炭素またトリフェニルメタンをモノマー全重量に対して0.05から0.5%の割合で用いることによっても調節することができる。

水性エマルジョン中での重合は公知の方法で連続的または不連続的に実施できる。この乳化に用いられる基界面活性剤は最終ラテックスに要求されるイオン特性に応じてカチオン性、アニオン性または非イオン性にすることができ、好ましくは、できるだけ湿潤の少ない最適の水中油形乳化剤から選択する。好ましくはカチオン/非イオン系またはアニオン/非イオン系界面活性剤を用いる。使用できる界面活性剤の例としては特に以下のものが挙げられる：

カチオン系ではN-N-ジメチルオクタデシルアミンアセテートのような長鎖第三アミン塩および臭化トリメチルセチルアンモニウムまたは塩化トリメチルドジシルアンモニウムのような脂肪アミンの第四アンモニウム塩；

アニオン系では長鎖アルキルスルホン酸およびアルカリ金属アリールアルキルスホネート；

非イオン系ではエチレンオキサイドと脂肪酸アルコールまたはアルキルフェノールとの縮合生成物。

さらに、ベルフツ素化疎水チェーンを有する界面活性剤、例えばベルフルオロオクタノエートアンモニウムまたはN-ベルフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノアセテートカリウムを用いれば有利である。

上記モノマーの乳化を容易にするためには、一般に有機溶媒、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、グリコールまたはエチレングリコールエーテル類、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール）またはこれら溶媒の混合物を用いる必要がある。これら溶媒の量は一般にモノマーの総重量を超えてはならない。

水性エマルジョンでの重合開始剤としては無機過酸化物（例、過酸化水素）および過酸塩（例、

過硫酸カリ）のような水溶性のもの、あるいは、上記の有機過酸化物およびアゾ化合物のような水溶性開始剤を用いることができる。

本発明のフツ素化ポリマーはさらに式（IV）のフツ素化ウレタン-イソシアネートをOH側基を、有するアクリル系ポリマーにグラフトさせて得られる。このアクリル系ポリマーは、式（V）のアクリルエステルを単独重合するかこれと前記モノマーの一つまたは複数とを共重合することによって得られる。このグラフト操作はエステル（V）をフツ素化ウレタン-イソシアネート（IV）へ付加するのと同じ条件下で実行できる。OH側基を有するアクリルポリマー自体は式（II）のモノマーを重合するための上記と類似の条件下で溶媒中で重合することにより得ることができる。

どのような方式で作ったにせよ、得られた本発明のフツ素化ポリマーは公知の方法、例えば沈殿または溶剤の蒸発によって単離することができる。

本発明によるフツ素化ポリマーは非常に多種の材料、例えば、紙、不織物品、天然または人工あるいは合成の繊維よりなる織布、プラスチック、木、金属、ガラス、石およびセメントにおいて優れた疎水および疎油剤となることが証明されているが、特に、皮の保護として、その仕上げ用およびレザークロス（衣料）、靴、皮革装身具、座席等の皮製品の保存用に適している。

使用時には、一般にポリマー溶液を重合用に用いたものと相溶性のあるまたはそれと同じ溶剤で希釈する。ポリマーのエマルジョンの場合には水で希釈する。この希釈物は種々の方法、例えばスプレー、ブラシ塗布およびパツテングで塗布できる。処理済み物品はその性質に応じて室温または200°C以下の温度で乾燥する。

使用するポリマーの量は支持体の特性およびポリマーのフツ素含有量に応じて広範囲に変えることができる。皮の場合、この量は一般に1~10g/cm²である。

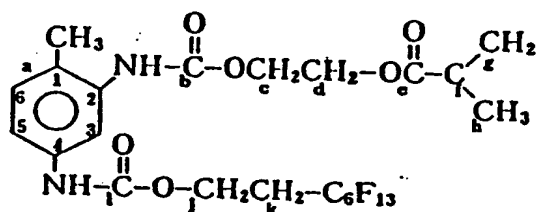
以下に、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特にことわらない限り、部および%は重量基準である。

実施例 1

攪拌器と、温度計と、逆流冷却器と、滴下ロートと、チツ素供給口と、加熱器とを備えた容量

1000部の反応器に90部のトリクロロトリフルオルエタンと8.7部の精製トルエン2, 4-ジイソシアネート (0.05モル) とを装入した。乾燥チツ素流で反応器内の空気を置換した後、上記溶液を還流 (50°C) し、20部のトリクロロトリフルオルエタン中に18.2部の2-ペルフルオルヘキシルエタノール $C_6F_{13}C_2H_4OH$ (0.05モル) と0.1部のジブチル錫ジラウレート溶于した溶液を2時間かけて滴下した。これにより得られた白色懸濁液をさらに0.5時間50°Cに維持した。クロマトグラフ分析 (GC) の結果、フツ素化アルコールは完全に消失し、2-イソシアネート-4-ウレタンの他に対称な2, 4-2付加物 (モル分率: 20%) が形成されていることが示された。

次いで、10部のトリクロロトリフルオロエタン中に6.5部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート (0.05モル) を溶于した溶液を滴下し、一時間還流した。溶剤を蒸発後に、ジウレタンモノマーと対称2付加物の混合物33gが得られた。対称2付加物はトルエン中で分別結晶化により除去した。得られた無色シロップ液は (1H および ^{13}C) NMR分析の結果、下記の構造であることが確認された。



1H スペクトル: 次のピークが観察された:

1.95ppm: hの所の CH_3 のプロトン
2.18ppm: aの所の CH_2 のプロトン
2.50ppm: kの所の CH_2 のプロトン
4.41ppm: cおよびdの所の CH_2 のプロトン
4.44ppm: jの所の CH_2 のプロトン
5.59および6.15ppm: gの所の CH_2 のプロトン
6.60ppm: 4位に結合したNHのプロトン
7.00ppm: 2位に結合したNHのプロトン
7.77ppm: 3位に結合したCHのプロトン

^{13}C スペクトル: 次のピークが観察された:

16.48ppm: C_a
17.72ppm: C_b
30.64ppm: C_k

56.74ppm: C_i
62.5および62.9ppm: C_c および C_d
112.85ppm: C_2
115.24ppm: C_3
123.63ppm: C_4
125.63ppm: C_1
130.44ppm: C_6
135.8および135.9: C_5 および C_7
136.4ppm: C_8
153.06および153.65: C_9 および C_{10}
167.03ppm: C_{11}

実施例 2

攪拌器と、温度計と、還流冷却器と、滴下ロートと、チツ素供給口と、加熱器とを備えた容量が500部の反応器に127部の無水メチルイソブチルケトンと、17.4部 (0.1モル) のトルエンジイソシアネート (2, 4-異性体80%と2, 6-異性体20%の混合物) および0.1部のジブチル錫ジラウレートとを装入した。乾燥チツ素で反応器中の空気を置換後、反応媒体の温度をサーモスタット付き油浴を用いて80°Cにし、予め用意されていた36.4部 (0.1モル) の2-ペルフルオロヘキシルエタノール $C_6F_{13}C_2H_4OH$ と36.4部のメチルイソブチルケトンを含有する溶液を1時間半かけて滴下した。混合物をさらに30分間80°Cに維持した後の化学分析の結果、-NCO基の半分が反応していることがわかった。GCクロマトグラフ分析の結果、2-イソシアネート-4-ウレタンの他に約20モル%の対称2, 4-2付加物が生成していることが認められた。

次いで、0.06部のヒドロキノンメチルエーテルを添加し、さらに、13部 (0.1モル) の2-ヒドロキシエチルメタクリレートを15分かけて滴下し、混合物をさらに1時間80°Cに維持した。クロマトグラフ分析の結果、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが全く残っていないことが示された。溶液を約35°Cで濾過してから冷却した。その結果得られた溶液 (S2) は本発明のモノマーと、分離する必要のない対称ジウレタンとの混合物であつた。この溶液は乾燥固形分29%、フツ素10.73%を含有していた。

実施例 3

実施例2と同じ操作を行つたが、ペルフルオロヘキシルエタノール溶液の代りに46.4部のペルフ

ルオロオクチルエタノール $C_8F_{17}C_2H_4OH$ を46.4部のメチルイソブチルケトンに溶かした溶液を用いた。2付加物への転換率は少し高かった(約30%)。得られた溶液(S3)を冷却して分別結晶化した。乾燥固形物は29%で、フッ素は12.2%であつた。

実施例 4

実施例2と同じ操作を行つたが、ペルフルオルヘキシルエタノール溶液の代りに48.5部のメチルイソブチルケトン中に48.5部のフッ素化スルファミドルアルコール(式: $C_6F_{13}C_2H_4SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$)を溶かした溶液を用いた。2, 4-対称2付加物への転換率は40%であつた。この溶液(S4)を冷却して分別結晶化したものは乾燥固形物20%を含み、フッ素は9%であつた。

実施例 5

実施例2と同じ操作をしたが、ペルフルオロヘキシルエタノールの代りに48部のメチルイソブチルケトン中に48部のフッ素化チオール $C_6F_{17}C_2H_4SH$ を溶かした溶液を用いた。対称2付加物のモル比は24%であり、得られた溶液(S5)を冷却して分別結晶化させたものは乾燥固形分29%を含み、フッ素は11.9%であつた。

実施例 6

実施例2と同じ操作であるが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代りに11.6部の2-ヒドロキシエチルアクリレート(0.1モル)を用いた。これから得られた溶液(S6)は乾燥固形分24.6%を含み、フッ素は9.3%であつた。

実施例 7

実施例2と同じ操作であつたが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代りに13部の2-ヒドロキシプロピルアクリレート(0.1モル)を用いた。得られた溶液(S7)は乾燥固形分25%を含み、フッ素は9.25%であつた。

実施例 8

実施例2と同じ操作であつたが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代りに14.4部の4-ヒドロキシブチルアクリレート(0.1モル)を用いた。得られた溶液(S8)は乾燥固形分29%、フッ素10.5%を含んでいた。

実施例 9

攪拌器と、温度計と、還流冷却器と、チツ素供給口と、加熱器とを備えた容量250部の反応器に、

125部の前記溶液(S2)を装入し、チツ素を表面に15分間フラッシュし、温度を90°Cにした。0.3部のラウロイルペルオキシドと0.2部の α -ブチルペルビバレートを添加した。温度を90°Cのままさらに6時間維持し、同量の開始剤を2時間後と4時間後に添加した。混合物の冷却後に得られる澄んだ黄色溶液(S_{2P})が本発明のホモポリマー溶液である。この溶液は乾燥固形物29%、フッ素10.7%を含んでいた。

10 実施例3から8の溶液S3、S4、S5、S6、S7およびS8について同様の操作を行つて、本発明のホモポリマーの溶液S_{3P}からS_{8P}を得た。

S_{2P}からS_{8P}の各溶液をメチルイソブチルケトンで希釈して、フッ素を0.20%含む溶液とした。これら希釈溶液を野菜なめしして毛を完全に抜いた牛皮に200g/ m^2 の割合でスプレーし、室温で一晩乾燥後、次のテストを実施した：

WR試験(耐水性)：皮の表面に滴下した水滴が浸透する時間で測定。

20 OR試験(耐油性)：皮の表面に滴下した液体パラフィン小滴が浸透する時間で測定。

下記の表には得られた結果をまとめて示してある。比較のために未処理の皮についても示してある。

処理溶液	疎水効果 WR	疎油効果 OR
なし(未処理)	30秒以下	10秒以下
S _{2P}	7.3時間	45分
S _{3P}	4時間	30時間以上
S _{4P}	3.5時間	30時間以上
S _{5P}	8時間	30時間以上
S _{6P}	1.75時間	30分
S _{7P}	0.5時間	30分
S _{8P}	1.75時間	5時間

実施例 10

40 実施例9と同じ装置を備えた容量1000部の反応器に上記溶液(S2) 310.3部と、メチルイソブチルケトン50部と、2-エチルヘキシルメタクリレート90部を仕込んだ。反応器をチツ素でフラッシュ後に温度を90°Cに上げ、0.3部のラウロイルペ

21

ルオキシドと0.2部の α -ブチルベルビバレートを添加し、次いで温度を90℃に6時間維持しながら、2時間毎に上記と同一量の開始剤を添加した。

得られた澄んだ黄色のコポリマー溶液 (S10) は40%の不揮発分を含み、フッ素を7.5%含んでいた。

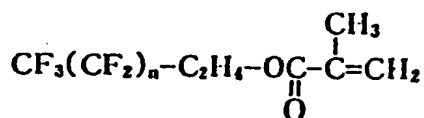
実施例 11

実施例10と同じ条件下で、310.3部の上記溶液 (S2) と、30.6部の2-エチルヘキシルメタクリレートと、59.4部の2-ベルフルオロヘキシルエチルメタクリレートとを50部のメチルイソブチルケトン中で共重合した。

得られたコポリマー溶液 (S11) は透明で不揮発分39.1%とフッ素14.6%を含んでいた。

実施例 12

実施例10と同じ操作をしたが、2-エチルヘキシルメタクリレートは36部しか用いなかった。また、残りは式：

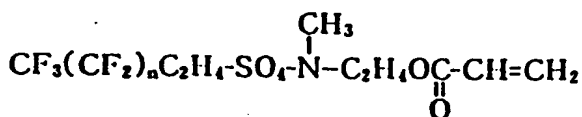


(ここで、 n は5、7、9、11、13および15で、これらの平均重量比は47:32:13:5:2:1である) のポリフッ化アクリルモノマーの混合物54部に代えた。

得られた黄色のコポリマー溶液 (S12) は透明で少し粘稠であった。この溶液は不揮発分38.8%を含み、フッ素を14.1%含んでいた。

実施例 13

実施例10と同じ操作を行って、310.3部の前記溶液 (S2) と、16.2部の2-エチルヘキシルメタクリレートと、73.8部の式：



(ここで、 n は3、5、7、11、13および15で、これらの平均重量比は1:50:31:10:3:1:1である) で表わされるフッ素化アクリルエステル混合物とを25部のメチルイソブチルケトンと25部のアセトン中で共重合させた。得られた透明な黄褐色溶液 (S13) は不揮発分40.6%を含み、フ

22

ッ素を15.1%含んでいた。

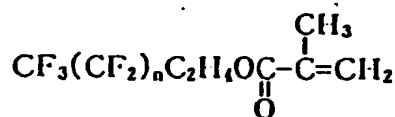
実施例 14

実施例9の第1パラグラフと同じ操作によって、86.2部の溶液 (S8) と、10部の2-エチルヘキシルメタクリレートと、15部の実施例12と同じポリフッ化アクリルモノマー混合物とを共重合した。

得られたコポリマー (S14) はゲル状をしており、乾燥固形分は40.1%でフッ素を14.5%含んでいた。

実施例 15

実施例9と同じ操作で、69部の前記溶液 (S3) と、5部の2-エチルヘキシルメタクリレートと、25部の式：



(ここで、 n は5、7、9、11、13および15で、その平均重量比は1:56:22:9:3:3である) のポリフッ化モノマー混合物とを25部のメチルイソブチルケトン中で共重合した。重合完了後、混合物を125部のトリクロロトリフルオロエタンで希釈した。

得られた澄んだコハク色の溶液 (S15) は不揮発分18.8%を含み、フッ素を9%含んでいた。

実施例 16

攪拌器、温度計、逆流冷却器およびチツ素供給口とを備えた容量500部の反応器中に90部のメチルイソブチルケトンと、55部のステアリルメタクリレートと、5部の2-ヒドロキシエチルメタクリレートとを導入した。この混合物をチツ素雰囲気下で1.5時間80℃で、0.4部のラウロイルベルオキシドと0.25部の α -ブチルベルビバレートの存在下で、加熱した。クロマトグラフ分析 (CG) の結果、重合度は70%であることが示された。

次いで、実施例2の第1パラグラフと同じ操作によって得られたウレタン-イソシアネート溶液92.7部を添加した。次いで、この混合物に0.4部のラウロイルベルオキシドと0.2部の α -ブチルベルビバレートを添加して、80℃で4時間加熱する。

得られたグラフト化コポリマー (S16) は濃いコハク色溶液で、乾燥固形分を37.7%含み、フッ

素は4.7%であつた。

実施例 17

17-a: 34.7部のブチルメタクリレートと、実施例15と同じポリフッ化モノマー39部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部とを実施例16と同じ反応器中で87部のメチルイソブチルケトン中で共重合した。この共重合はチツ素雰囲気中で100℃で6時間で行い、最初にラウロイルペルオキシド1部と α -ブチルペルピバレート0.2部を添加し、2時間後と4時間後にこの開始剤の添加を繰返した。

17-b: 88部のメチルイソブチルケトンと、17.4部のトルエンジイソシアネート(2, 4-異性体を80%含む)と、0.1部のジブチル錫ジラウレートを実施例2と同じ反応器に導入した。乾燥チツ素で反応器中の空気を置換後、温度を80℃にし、36.4部のメチルイソブチルケトンに溶かした36.4部のペルフルオロヘキシルエタノールを1時間かけて滴下した。混合物をさらに1時間80℃に維持し、次いで17-aの階段で合成されたヒドロキシ化コポリマー全部を加え、混合物を100℃に4時間維持した。

得られた比較的粘稠な溶液(S17)は不揮発物を39.7%含み、フッ素は13.8%含んでいた。

実施例 18

実施例2のペルフルオロヘキシルエタノール $C_6F_{13}C_2H_4OH$ とトルエンジイソシアネートとの反応と同様の操作をした。次いで、6.5部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(0.05モル)と9.25部の2- α -ブチルアミノエチルメタクリレート(0.05モル)との混合物を80℃で15分かけて滴下した。得られたジウレタンとウレタン尿素モノマーとの混合物を0.5部のラウロイルペルオキシドと0.4部の α -ブチルペルピバレートを2時間毎に添加させながら90℃で6時間かけて共重合した。

得られた黄褐色溶液(S18)は乾燥固形物29.1%を含み、フッ素を10.35%含んでいた。

実施例 19

上記各実施例の溶液S10、S11、S12、S13、S14、S15、S16、S17、S18をメチルイソブチルケトンで希釈してフッ素を0.4%含む溶液S10dからS18dとした。これら希釈溶液を「毛を完全に除いた野菜なめし牛皮」に200g/mlの割合でス

プレーし、室温で一晩乾燥してから実施例9と同じ試験を行った。得られた結果は下記の表にまとめて示してある。

	疎水効果 WR	疎油効果 OR
未処理の皮	30秒以下	10秒以下
下記で処理した皮:		
S10d	6.5時間	30時間以上
S11d	6.5時間	30時間以上
S12d	7.5時間	30時間以上
S13d	8時間	30時間以上
S14d	9時間	30時間以上
S15d	4.5時間	30時間以上
S16d	7.75時間	30時間以上
S17d	9時間以上	30時間以上
S18d	9時間以上	30時間以上

実施例 20

実施例1と同じ反応器中に、予め用意したブチルアセテート220部と、トルエンジイソシアネート(2, 4-異性体80%を2, 6-異性体20%を含む混合物)34.8部(0.2モル)と、ジブチル錫ジラウレート0.2部を仕込んだ。反応器中の空気を乾燥チツ素流で置換後、温度をサーモスタット付き油浴を用いて80℃にし、次いで、2時間かけて72.8部(0.2モル)の2-ペルフルオロヘキシルエタノール $C_6F_{13}C_2H_4OH$ を72.8部の乾燥ブチルアセテートに溶かした溶液を添加した。

次いで、0.12部のヒドロキノンメチルエーテルを添加し、次いで、26部の乾燥ブチルアセテート中に26部(0.2モル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートを溶かした溶液を15分かけて導入した。混合物を80℃に1時間維持した後、35.6部の2-エチルヘキシルメタクリレートと、8.9部の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、100部のブチルアセテートとを同時に添加した。温度を90℃にした後、1部のラウロイルペルオキシドと0.7部の α -ブチルペルピバレートを添加した。3時間後、重合を終了した結果得られた本発明によるターポリマーは澄んだ明るい黄色溶液(S20)で、これは不揮発分を30%含み、フッ素を8.3%含んでいる。

溶液S20をイソプロパノールで希釈して、フッ

25

素を0.4%含む溶液とし、実施例19に記載の条件で塗布した。結果は以下の通りであった。

26

WR : 9時間以上
OR : 30時間以上。

THIS PAGE BLANK (USPTO)